

Polysaccharid-Derivate, deren Herstellung und Verwendung

Beschreibung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind mit organischen Resten verbundene Biopolysaccharid-Derivate, ein Verfahren zu deren Herstellung
5 und deren Verwendung.

Polysaccharide mit spezifischen Seitenketten, die insbesondere zur Bindung an Cellulosesubstrate befähigt sind, sind aus dem Stand der Technik hinlänglich bekannt.

10 So beschreibt beispielsweise die internationale Patentanmeldung WO 99/36469 Polysaccharid-Konjugate, die aus einer Polysaccharid-Hauptkette bestehen, an die Reste mit einem Molekulargewicht von mindestens 5 000 gebunden sind, wodurch die Polysaccharide zur Bindung an Cellulose
15 befähigt werden.

Gut bekannt in diesem Zusammenhang ist auch die Eigenschaft natürlich vorkommender Polysaccharide, wie beispielsweise Xyloglucane aus Erbse- oder Tamarind-Saat, an Cellulose über Polysaccharid-Polysaccharid-
20 Interaktionen zu binden. Dieser Bindungstyp ist vor allem aus pflanzlichen Zellwänden bekannt, er dient aber auch dazu, Cellulosefasern beispielsweise in der Papier- und Textilindustrie spezielle Eigenschaften zu verleihen.

25 Neben der Derivatisierung natürlicher Polysaccharide mit relativ großen Seitengruppen wurde auch versucht, Biopolymere mit Hilfe von Carbonylgruppen-tragenden Resten niedrigerer Molekularmassen zu derivatisieren.

30 Das US-Patent 3,297,604 beschreibt Polymer-Zusammensetzungen, die Galactose-Einheiten in oxidierte Form enthalten, wobei deren

- 2 -

Carbonylgruppen unter Ausbildung von Cyanhydrinen, Disulfit-Additionsverbindungen, Oximen oder Hydrazonen reagieren. Die in diesem Dokument beschriebenen Zusammensetzungen können auch zur Quervernetzung von Polymeren, wie beispielsweise Guar Gum, Locust Bean Gum und insbesondere Cellulose herangezogen werden.

Die Veröffentlichung von Hayashi et al. ("Pea Xyloglucan and Cellulose" in Plant Physiol. 1987, 83, 384-389) beschreibt Untersuchungen zum Bindungsverhalten von Erbsenxyloglucanen an Cellulose, wobei das Xyloglucan mit CNBr und Fluoresceinamin behandelt wurde. Die in dieser Veröffentlichung genannten Reste stellen nach wie vor die kleinsten molekularen Einheiten dar, die mit Polysacchariden bislang verknüpft wurden.

Aufgrund des Standes der Technik hat sich für die vorliegende Erfindung die Aufgabe gestellt, Polysaccharid-Derivate, bestehend aus einem Biopolysaccharid-Grundgerüst und damit verbundenen organischen Resten bereitzustellen, die in der Lage sind, an Cellulose-Einheiten zu binden und die insbesondere bioabbaubar sind und somit vor allem aus industrieller Sicht eine ökologisch und ökonomisch sinnvolle Alternative zu den bislang bekannten Behandlungsmitteln von Cellulosefasern darstellen.

Diese neuen Polysaccharid-Derivate sollten mit einem möglichst einfachen Verfahren und unter Verwendung ökologisch unbedenklicher Ausgangsverbindungen herstellbar sein und sich insbesondere für umweltsensible Anwendungsbereiche eignen.

Gelöst wurde diese Aufgabe durch entsprechende Polysaccharid-Derivate, bestehend aus einem Biopolysaccharid-Grundgerüst und damit über Etherbrücken verbundenen organischen Resten mit einem Molekulargewicht <5 000.

Überraschend wurde festgestellt, dass die erfindungsgemäßen

Polysaccharid-Derivate nicht nur entsprechend der Aufgabenstellung aus herkömmlichen und äußerst umweltverträglichen Ausgangsverbindungen in einfacher Weise herzustellen sind, sondern dass sich diese auch in hervorragender Weise zur Konjugation an Cellulosefasern eignen, was
5 bislang nur von entsprechenden Polysaccharid-Verbindungen bekannt war, die organische Reste mit einem Molekulargewicht von mindestens 5 000 aufweisen. Im Gegensatz zu den bekannten Polysaccharid-Derivaten vermeiden die Polysaccharid-Derivate gemäß Erfindung sterische Probleme, die insbesondere bei der Behandlung von cellulosischen Textilgeweben
10 auftreten.

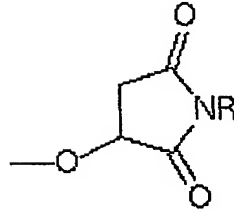
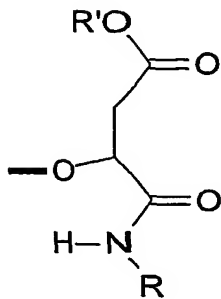
Zudem können die mit dem Biopolysaccharid-Grundgerüst verbrückten organischen Reste durch entsprechende, einfache Nachbehandlungsverfahren in unterschiedlich starker Ausprägung verändert
15 werden, was das Einsatzgebiet der vorgeschlagenen Polysaccharid-Derivate zusätzlich erweitert.

Hinsichtlich der organischen Reste sieht die vorliegende Erfindung vor, dass diese günstigerweise ein Molekulargewicht von 200-4000 aufweisen. Die
20 organischen Reste enthalten vorzugsweise mindestens eine Carbonsäure (salz)- oder Carbonsäureestergruppe und/oder mindestens eine Carbonsäureamidgruppe, insbesondere eine Carbonsäure-C₆₋₂₄-Alkylamidgruppe. Besonders bevorzugt sind organische Reste, die über eine Etherbrücke in α -Stellung zu einer Carbonsäure(salz)- bzw. -estergruppe
25 oder zu einer Carbonsäureamidgruppe an das Biopolysaccharid gebunden sind. Besonders bevorzugt sind organische Reste, die die allgemeine Formel (Ia) oder (Ib)

(Ia)

oder

(Ib)



5

aufweisen, worin R einen C₆₋₂₄-Alkylrest bedeutet. Dieser Rest R steht dabei vor allem für einen natürlichen Fettsäure-Rest und kann gegebenenfalls einer oder mehrere Doppelbindungen enthalten. R' bedeutet H, einen C₁₋₃₀-Alkylrest oder ein Kation, wie etwa ein Metall (z. B. Na, K, etc.), eine Ammoniumgruppe oder ein organisches Kation.

10

Hinsichtlich der Biopolysaccharid-Komponente ist erfindungsgemäß vorgesehen, dass diese vorzugsweise aus α- oder β-(1,4)- und/oder α- oder β-(1,3)-Glucan-Einheiten besteht, besonders bevorzugt Glucan, Mannan und/oder Xylan-Einheiten, und am meisten bevorzugt aus Glucose, Mannose, Xylose, Galactose, Guluronsäure, Mannuronsäure und/oder Galacturonsäure-Einheiten.

15

Das Symbol -O steht für ein O-Atom, das aus dem Grundgerüst der Biopolysaccharid-Komponente stammt.

20

Besonders gute Eigenschaften insbesondere hinsichtlich der Bioabbaubarkeit besitzen Polysaccharid-Derivate, die erfindungsgemäß als Biopolysaccharid-Grundgerüst Xyloglucane, Glucomannane, Mannane, Galactomannane, α- oder β-(1,3),(1,4)-Glucane, Glucuron-, Arabino- und Glucuronoarabinoxylan und insbesondere Guar Gum, Locust Bean Gum, Xanthan Gum, Carrageenane, Alginate, Pektine, Stärke, Cellulose und deren beliebige Derivate, wie etwa Methyl-, Carboxymethyl-, Hydroxyalkyl-

25

Ethylenglycol- und/oder Propylenglycol-derivate, enthalten.

Vor allem Polysaccharid-Derivate, die als Grundgerüst Hydrokolloide, wie etwa Galactomannane, enthalten, binden überraschend schnell und effektiv an Cellulose-Einheiten.

Insgesamt ist die Biopolysaccharid-Komponente im Rahmen der Erfindung keiner Beschränkung unterworfen, doch empfiehlt es sich, Vertreter zu wählen, die eine minimale Kettenlänge von 4 Zucker-Einheiten aufweisen.

Die Anzahl der organischen Reste pro Monosaccharid-Einheit kann im Rahmen der vorliegenden Erfindung breit variiert werden und beträgt vorzugsweise von 0,01 bis 4.

Neben den Polysaccharid-Derivaten selbst beansprucht die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren zu deren Herstellung, wobei das Biopolysaccharid basenkatalysiert mit einem geeigneten Reagenz zur Einführung des organischen Restes, vorzugsweise mit N-Alkylmaleamidsäure oder einem Salz davon umgesetzt wird. Dabei soll die Maleamidsäure einen Alkylrest mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen aufweisen. Andere geeignete Reagenzien sind organische Verbindungen mit einer C=C-Doppelbindung, die mit OH-Gruppen des Biopolysaccharids unter Ausbildung einer Ethergruppe reagieren kann, wie etwa Acrylsäure und deren Derivate.

Bevorzugt ist für das erfindungsgemäße Verfahren vorgesehen, dass N-Alkylmaleamid aus einem Fettsäureamin der allgemeinen Formel $R-NH_2$, mit $R = C_{6-24}$ -Alkyl, und Maleinsäureanhydrid erhalten wurde.

Von der vorliegenden Erfindung wird auch eine Verfahrensvariante umfasst, bei der die Maleamid-Komponente vor der eigentlichen Reaktion mit dem Biopolysaccharid zum Maleimid-Derivat cyclisiert wurde.

Alternativ kann die Maleamid-Komponente entsprechend der vorliegenden Erfindung auch nach der Reaktion mit dem Biopolysaccharid zum Succinimid-Derivat cyclisiert werden.

5 Schließlich schließt die Erfindung auch eine Variante ein, bei der die Carbonsäure-Funktion der Maleamid-Komponente verestert wird, wofür ein Alkohol $R'OH$ mit $R' = C_{1-30}$ -Alkyl besonders empfohlen wird. Dieser Veresterungsschritt kann sowohl vor als auch nach der Reaktion mit dem Biopolysaccharid vorgenommen werden.

10

Um das Polysaccharid-Derivat in gewünschter Qualität zu erhalten, kann es nach erfolgter Addition des organischen Restes an das Biopolysaccharid-Grundgerüst ausgefällt werden, wofür vorzugsweise eine Mineralsäure, beispielsweise eine verdünnte Salzsäure, eingesetzt wird.

15

Grundsätzlich folgt die beschriebene Herstellung von N-substituierten Maleamid-Säuren und Maleimiden aus Aminen und Maleinsäureanhydrid den bekannten Synthesevorschriften, wie sie z.B. aus Organic Synthesis, Coll. Vol. IV, 944 bekannt sind. Die Addition von Alkoholen an Maleamidsäureestern oder Maleamiden ist z.B. aus R.A. Finnegan und W.H. Mueller, J. Pharm. Sci. 1965, 54, 1257-1260 bekannt.

20

Von der vorliegenden Erfindung wird ebenfalls die Verwendung der erfindungsgemäßen Polysaccharid-Derivate zur Bindung an Cellulosefasern umfasst. Vorzugsweise erfolgt die Verwendung im Rahmen der Erfindung zur Textilbehandlung und besonders bevorzugt als bioabbaubarer Weichspüler.

25

Zusammenfassend stehen im Mittelpunkt der vorliegenden Erfindung Polysaccharid-Derivate, die als Grundgerüst ein Biopolysaccharid mit α - oder β -(1,4)- und/oder α - oder β -(1,3)-Glucan-Einheiten aufweisen und die über Etherbrücken mit organischen Resten verbunden sind, die ein Molekulargewicht $<5\ 000$ aufweisen. Da es sich sowohl bei den

30

- 7 -

Biopolysacchariden wie auch den vorzugsweise damit verbundenen organischen Resten um natürlich auftretende Verbindungen bzw. toxikologisch unbedenkliche Verbindungen handelt, stellen die erfindungsgemäßen Polysaccharid-Derivate leicht bioabbaubare Produkte dar, die insbesondere unter ökologischen Aspekten auch im industriellen Einsatzbereich, wie z.B. der Textilbe- und -verarbeitung, keinerlei Probleme bereiten.

Das nachfolgende Beispiel veranschaulicht die Vorteile der vorliegenden Erfindung, insbesondere hinsichtlich der Herstellung der beanspruchten Polysaccharid-Derivate.

Beispiel

4,0 g Maleinsäureanhydrid und 10,8 g Octadecylamin wurden in 40 ml DMSO gelöst und 1 h bei 80 °C gerührt. Zum Gemisch wurden dann langsam 6,0 g Kaliumhydroxid gegeben und unter Rühren gelöst. Zu dieser Lösung wurden 4,9 g Guar Gum gegeben und das Gemisch unter Rühren 1 h auf 120 °C erhitzt. Schließlich wurde auf Raumtemperatur abgekühlt das Produkt mit verdünnter Salzsäure und Ethanol neutralisiert und ausgefällt.

Ansprüche

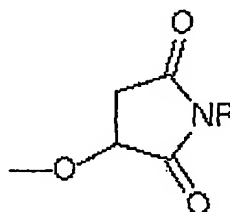
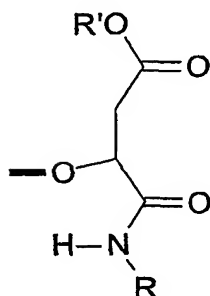
1. Polysaccharid-Derivate, bestehend aus einem Biopolysaccharid-Grundgerüst und damit über Etherbrücken verbundenen organischen Resten mit einem Molekulargewicht <5 000.

2. Polysaccharid-Derivate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die organischen Reste die allgemeine Formel (Ia) oder (Ib)

(Ia)

oder

(Ib)



besitzen, worin R eine C₆₋₂₄-Alkylgruppe ist und R' H, einen C₁₋₃₀-Alkylrest oder ein Kation bedeutet.

3. Polysaccharid-Derivate nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Biopolysaccharid aus α- oder β-(1,4)- und/oder α- oder β-(1,3)-Glucan-Einheiten besteht.

4. Polysaccharid-Derivate nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Biopolysaccharid Glucose, Mannose, Xylose, Galactose, Guluronsäure, Mannuronsäure und/oder Galacturonsäure-Einheiten aufweist.

5. Polysaccharid-Derivate nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet,
dass es sich beim Biopolysaccharid um Xyloglucane, Glucomannane,
5 Mannane, Galactomannane, α - oder β -(1,3),(1,4)-Glucane, Glucuron-,
Arabino- und Glucuronoarabinoxylan und insbesondere um Guar Gum,
Locust Bean Gum, Xanthan Gum, Carrageenane, Alginate, Pektine,
Stärke, Cellulose und deren Derivate handelt.
- 10 6. Verfahren zur Herstellung eines Polysaccharid-Derivats nach einem der
Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Polysaccharid basenkatalysiert mit N-(C₆₋₂₄-)
Alkylmaleamidsäure oder einem Salz davon umgesetzt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6,
dadurch gekennzeichnet,
dass das N-Alkylmaleamid aus einem Fettsäureamin der allgemeinen
Formel R-NH₂, mit R = C₆₋₂₄-Alkyl, und Maleinsäureanhydrid erhalten
20 wurde.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 oder 7,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Maleamid-Komponente vor der Reaktion mit dem Polysaccharid
zum Maleimid-Derivat cyclisiert wurde.
25
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Maleamid-Komponente nach der Reaktion mit dem
30 Polysaccharid zum Succinimid-Derivat cyclisiert wird.

- 10 -

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 9,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Carbonsäure-Funktion der Maleamid-Komponente verestert
wird.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 10,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Polysaccharid-Derivat nach erfolgter Addition des organischen
Restes ausgefällt wird, vorzugsweise mit einer Mineralsäure.
12. Verwendung des Polysaccharid-Derivats nach einem der Ansprüche 1
bis 5 zur Bindung an Cellulosefasern.
13. Verwendung nach Anspruch 12 zur Textilbehandlung.
14. Verwendung nach einem der Ansprüche 12 oder 13 als bioabbaubarer
Weichspüler.

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08B37/00 C08B37/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08B C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 2004/022680 A (RHODIA CHIMIE) 18 March 2004 (2004-03-18) claims 1,23,28-37	1,3-5, 12-14
X	US 4 379 059 A (HOCKEY ET AL) 5 April 1983 (1983-04-05) column 2, lines 17-40 examples 3,4 claims 1-4	1,3-5, 12-14 2,6-11
Y		
X	WO 91/08281 A (UNILEVER PLC; UNILEVER N.V) 13 June 1991 (1991-06-13) page 13, line 4 - page 15, line 24 claims 1-6	1,3-5, 12-14 2,6-11
Y		
X	EP 0 283 951 A (NATIONAL STARCH AND CHEMICAL CORPORATION; NATIONAL STARCH AND CHEMICAL) 28 September 1988 (1988-09-28) claims 1-17	1,3-5, 12-14 2,6-11
A		

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 March 2005

Date of mailing of the international search report

21/04/2005

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Gerber, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/013904

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2004022680	A	18-03-2004	WO 2004022680 A2	18-03-2004
US 4379059	A	05-04-1983	AT 16116 T	15-11-1985
			AU 548100 B2	21-11-1985
			AU 7709481 A	13-05-1982
			BR 8107186 A	20-07-1982
			CA 1172806 A1	21-08-1984
			DE 3172683 D1	21-11-1985
			EP 0051983 A1	19-05-1982
			ES 8207214 A1	01-12-1982
			JP 1344664 C	29-10-1986
			JP 57112465 A	13-07-1982
			JP 61010593 B	29-03-1986
			PH 18436 A	08-07-1985
			ZA 8107655 A	29-06-1983
WO 9108281	A	13-06-1991	AU 641954 B2	07-10-1993
			AU 6607890 A	26-06-1991
			BR 9007893 A	15-09-1992
			CA 2069863 A1	05-06-1991
			DE 69005644 D1	10-02-1994
			DE 69005644 T2	11-05-1994
			WO 9108281 A1	13-06-1991
			EP 0504150 A1	23-09-1992
			ES 2062561 T3	16-12-1994
			JP 5502901 T	20-05-1993
			ZA 9009738 A	26-08-1992
EP 0283951	A	28-09-1988	US 4788280 A	29-11-1988
			CA 1305961 C	04-08-1992
			DE 3883818 D1	14-10-1993
			DE 3883818 T2	10-03-1994
			EP 0283951 A1	28-09-1988
			JP 1242601 A	27-09-1989
			JP 1902670 C	08-02-1995
			JP 6025201 B	06-04-1994

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08B37/00 C08B37/14

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08B C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, X	WO 2004/022680 A (RHODIA CHIMIE) 18. März 2004 (2004-03-18) Ansprüche 1, 23, 28-37	1, 3-5, 12-14
X	US 4 379 059 A (HOCKEY ET AL.) 5. April 1983 (1983-04-05)	1, 3-5, 12-14
Y	Spalte 2, Zeilen 17-40 Beispiele 3, 4 Ansprüche 1-4	2, 6-11
X	WO 91/08281 A (UNILEVER PLC; UNILEVER N.V.) 13. Juni 1991 (1991-06-13)	1, 3-5, 12-14
Y	Seite 13, Zeile 4 - Seite 15, Zeile 24 Ansprüche 1-6	2, 6-11
X	EP 0 283 951 A (NATIONAL STARCH AND CHEMICAL CORPORATION; NATIONAL STARCH AND CHEMICAL) 28. September 1988 (1988-09-28)	1, 3-5, 12-14
A	Ansprüche 1-17	2, 6-11

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

15. März 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

21/04/2005

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Gerber, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/013904

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument			Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung	
WO 2004022680	A	18-03-2004	WO	2004022680	A2		18-03-2004	
US 4379059	A	05-04-1983	AT	16116	T		15-11-1985	
			AU	548100	B2		21-11-1985	
			AU	7709481	A		13-05-1982	
			BR	8107186	A		20-07-1982	
			CA	1172806	A1		21-08-1984	
			DE	3172683	D1		21-11-1985	
			EP	0051983	A1		19-05-1982	
			ES	8207214	A1		01-12-1982	
			JP	1344664	C		29-10-1986	
			JP	57112465	A		13-07-1982	
			JP	61010593	B		29-03-1986	
			PH	18436	A		08-07-1985	
			ZA	8107655	A		29-06-1983	
WO 9108281	A	13-06-1991	AU	641954	B2		07-10-1993	
			AU	6607890	A		26-06-1991	
			BR	9007893	A		15-09-1992	
			CA	2069863	A1		05-06-1991	
			DE	69005644	D1		10-02-1994	
			DE	69005644	T2		11-05-1994	
			WO	9108281	A1		13-06-1991	
			EP	0504150	A1		23-09-1992	
			ES	2062561	T3		16-12-1994	
			JP	5502901	T		20-05-1993	
			ZA	9009738	A		26-08-1992	
EP 0283951	A	28-09-1988	US	4788280	A		29-11-1988	
			CA	1305961	C		04-08-1992	
			DE	3883818	D1		14-10-1993	
			DE	3883818	T2		10-03-1994	
			EP	0283951	A1		28-09-1988	
			JP	1242601	A		27-09-1989	
			JP	1902670	C		08-02-1995	
			JP	6025201	B		06-04-1994	